

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-177132

(43)Date of publication of application : 20.07.1993

(51)Int.Cl. B01J 20/10  
B01D 39/06

(21)Application number : 03-337096 (71)Applicant : KIRIN BREWERY CO LTD  
FUJI SHIRISHIA KAGAKU KK

(22)Date of filing : 19.12.1991 (72)Inventor : ITO MUTSUHIRO  
WATANABE NOBUKI  
TAKAHASHI SAKIO  
TAKAHASHI YUJI

(54) FILTER AID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a filter aid having high safety, easily susceptible to disposal treatment, having adsorbing capacity and forming a stable cake layer by using a flaky, scaly or rod-shaped silica gel as the main component of the filter aid.

CONSTITUTION: As the main component of a filter aid, a flaky, scaly or rod-shaped silica gel with a particle diameter of about 5-100 $\mu$ m, a pore volume of about 0.2-1.5ml/g and a specific surface area of about 100-1000m<sup>2</sup>/g is used. This filter aid is relatively large in its pore volume and specific surface area, and has high safety and is easily susceptible to disposal treatment and has adsorbing capacity of water-soluble protein and forms a stable cake layer.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 16.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3220198

[Date of registration] 10.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-177132

(43)公開日 平成5年(1993)7月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 20/10	D	7202-4G		
B 0 1 D 39/06		9263-4D		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-337096

(22)出願日 平成3年(1991)12月19日

(71)出願人 000253503

麒麟麦酒株式会社

東京都渋谷区神宮前6丁目26番1号

(71)出願人 000237112

富士シリシア化学株式会社

愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地

(72)発明者 伊藤 睦弘

富崎県日向市大字日知屋字本原16303-3

富士デヴィソン化学株式会社テクニカル  
センター内

(74)代理人 弁理士 足立 勉

最終頁に続く

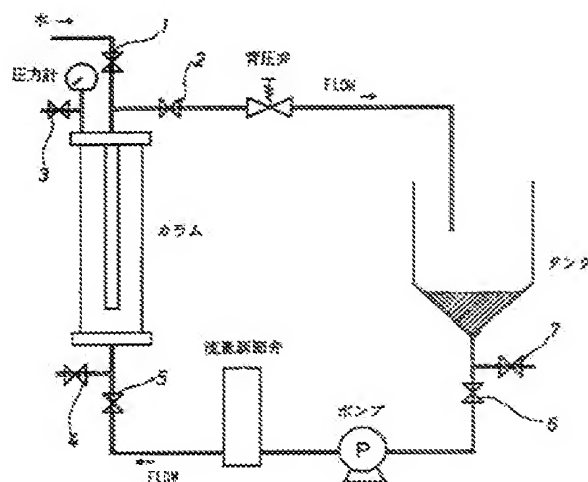
(54)【発明の名称】 濾過助剤

(57)【要約】

【目的】 安定したケーキ層を形成し得る新規な濾過助剤を提供する。

【構成】 粒子径が約5～100 $\mu$ m、細孔容積が約0.2～1.5ml/g、比表面積が約300～1,000 $m^2/g$ であり、薄片状、鱗片状または棒状のシリカゲルより成る。

【効果】 優れた濾過性能が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子径が約5～100 $\mu\text{m}$ 、細孔容積が約0.2～1.5 $\text{ml/g}$ 、比表面積が約100～1,000 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、薄片状、鱗片状または棒状のシリカゲルを主成分とすることを特徴とする濾過助剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、濾過助剤に関するものであり、詳しくは、特定のシリカゲルを主成分とする濾過助剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】濾過助剤は、スラリー中の固体またはコロイド状物質などを吸着または包含させることにより、濾過抵抗を減じ、濾材の目詰りを防止し、高濃度の濾液を得るなどの目的で使用されるものである。

【0003】そして、濾過助剤は、例えば、ブリコート法においては、濾材の上に、通常、その厚さが1～2mm程度のケーキ層を形成して用いられ、スラリー中の固体などは、該ケーキ層にて分離される。従来、濾過助剤としては、ケイソウ土、パーライト、セルローズ等各種のものが使用されている。しかし廃棄処理が困難等の欠点があった。さらに水溶性タンパク質が保存中オリとなって析出するが、これら清澄度の妨げとなる水溶性物質を取り除くことは困難であった。

## 【0004】

【発明が解決すべき課題】本発明は、上記のような従来の濾過助剤とは異なり、比較的大きな細孔容積と比表面積とを有し、安全性が高く、廃棄処理がしやすく、しかも、水溶性タンパク質等の吸着能力を有し、安定したケーキ層を形成し得る新規な濾過助剤の提供を目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】しかし、本発明の上記目的は、粒子径が約5～100 $\mu\text{m}$ 、細孔容積が約0.

2～1.5 $\text{ml/g}$ 、比表面積が約100～1,000 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、薄片状、鱗片状または棒状のシリカゲルを主成分とすることを特徴とする濾過助剤により容易に達成される。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の濾過助剤は、シリカゲルよりなるが、該シリカゲルは、粒子径、細孔容積および比表面積の各物性値と外観形状によって特徴付けられる。即ち、本発明で使用するシリカゲルは、約5～100 $\mu\text{m}$ の粒子径、約0.2～1.5 $\text{ml/g}$ の細孔容積、約100～1,000 $\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有し、薄片状、鱗片状または棒状の外観形状を有する。

【0007】上記のような比較的大きな細孔容積と比表面積とを有する薄片状、鱗片状または棒状のシリカゲルは、新規であり、濾過助剤として従来のものと遜色のない効果を発揮すると共に、その特異的な外観形状により、安定したケーキ層を形成し得るという特徴を有する。ここにシリカゲルの形状の最短長、中間長さ、最長長を、 $x:y:z$ とすると、薄片状とは、 $x:y:z$ が1:3以上:5以上の場合であり、鱗片状とは、 $x:y:z$ が1:2以上:3以上の場合であり、棒状とは、 $x:y:z$ が1:1以上:3以上の場合である。

【0008】粒子径を5 $\mu\text{m}$ より小さくすると、濾過抵抗が大きくなり必要な濾過流量がとれなくなり、100 $\mu\text{m}$ より大きくなると、沈降速度が大きくなり濾材へのケーキ付着が不均一となり又、粒子が大きいため十分な濾過作用が得られない。細孔容積が、0.2 $\text{ml/g}$ 以下だと比重が大きく沈降速度が早いのでケーキ付着性が不均一となる。細孔容積1.5 $\text{ml/g}$ 以上のものは、これ以上大きくなると強度が弱くなる可能性がありケーキ層として好ましくない。比表面積と前述の細孔容積との関係より、平均細孔径が算出される。

## 【0009】

## 【数1】

$$\text{平均細孔径 (A)} = \frac{40,000 \times \text{細孔容積 (ml/g)}}{\text{比表面積 (m}^2/\text{g)}}$$

【0010】この平均細孔径は濾過原液中の混濁物を吸着濾過する場合に大きく影響し、比表面積が100 $\text{m}^2/\text{g}$ ～1,000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積0.2 $\text{ml/g}$ ～1.5 $\text{ml/g}$ で平均細孔径8～200オングストロームとなり、この比表面積内が好ましい。特に300 $\text{m}^2/\text{g}$ ～1,000 $\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積内が好ましい。300 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下では200オングストローム以上となり1,000 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上では8オングストローム以下となり好ましくない。またシリカゲルの形状は薄片状、鱗片状又は棒状である必要がある。これがこれ以外の形状例えば破砕状シリカゲル又は球状シリカゲルであるとケーキ付着強度がなく、濾材からのずり落ち等の問題が生じる。

【0011】本発明で使用するシリカゲルは、例えば、

ケイ酸ゾルを凍結することにより、晶析したゾル溶媒結晶の結晶面同志の隙間にケイ酸ゾルを析出させて薄片状、鱗片状または棒状の凍結シリカヒドロゾルを得、該凍結シリカヒドロゾルを解凍したのち、水熱重合を行い、乾燥することにより、製造することができる。

## 【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

## 実施例1

ケイ酸ソーダと過剰硫酸との反応で得られたpH値3、0、ゾル濃度13.0重量%のケイ酸ゾル（反応ゾル）を原料ケイ酸ゾルとし、凍結温度を-20℃で急速冷凍

し、凍結ゲル化を行った。

【0013】次いで、凍結装置より、回収された凍結シリカヒドロゲルを加熱容器内に収容して解凍し、水熱重合を行った。次いで、回収したシリカヒドロゲルをフラッシュドライヤーにより含水量6、0重量%まで乾燥してシリカゲルを得た。

【0014】得られたシリカゲルは、粒子径20、3 $\mu$ m、細孔容積が0、3ml/g、比表面積436m<sup>2</sup>/gであり、鱗片状であった。次にこのシリカゲルを濾過助剤として使用し、濾過テストを行なった。

#### 実験方法

キャンドルフィルターを使用して、各サンプルのプリコートを行い、その時の清澄性、ケーキ付着性、濾過圧力を通水時、停止時、水抜き時において観察する。

#### 操作手順

(1) 図1の2、3、5開の状態では、4のバルブを開き、フィルターを洗浄する。

(2) 十分に洗浄後4を閉じ、3を開きカラム中のエアがなくなるまで、水を満たした後1、3を閉じる。

(3) タンクに一定量の水を満たし7を開、6を開、5を開、4を開、3を開、1を開、2を開の状態の水を循環する。(カラム圧力を背圧弁で0、5Kg/cm<sup>2</sup>に調節。)

(4) タンクの水に各サンプルを混ぜてプリコートを行う。

(5) 40分間、水の循環を行った後にポンプを止め、5、2のバルブを閉じる。

(6) 5分間静置観察する。(この時圧力は0、3Kg/cm<sup>2</sup>になる。)

(7) 3を開きカラム内残圧を抜く。

(8) 4を開きカラム内の水を抜く。

#### 【0015】装置概要

カラム部 (材質 PVC、一部透明PVC)

内径 — 105mm

内高 — 715mm

内容積 — 5850ml

チャンバー (材質 SUS304)

内容積 — 2350ml

キャンドルフィルター (材質 SUS)

フィルター本数 — 1本

フィルタータイプ — ワイヤー

濾過部長さ — 500mm 目開き 50 $\mu$ m

濾過部外径 — 30mm

濾過面積 — 0、0471m<sup>2</sup>

ポンプ流量 — 1360ml/min

背圧弁設定 — 0、5Kg/cm<sup>2</sup>

プリコート流量 — 1730l/h・m<sup>2</sup>

#### 比較例1

市販のシリカゲル (平均粒子径13、0 $\mu$ m、表面積600m<sup>2</sup>/g、細孔容積1、30ml/g、形状：破砕) を用いて実施例1同様に濾過テストを行なった。

#### 比較例2

市販のケイソウ土を用いて実施例1同様に濾過テストを行なった。

#### 比較例3

比較例2のケイソウ土のかわりに別のケイソウ土を用いて行なった。

#### 比較例4

実施例1の品物を分級して平均粒子径5、0 $\mu$ mのものを得、濾過テストを行なった。

【0016】実施例1及び比較例1～4の結果を表1に示す。

#### 【0017】

#### 【表1】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1	実施例2
清澄性 (時間)	15分内	10分内	10分内	20分内	10分内	10分内
カラム内差圧 Kg/cm <sup>2</sup> (40分後)	1、10	0、50	0、25	3、0 以上	0、30	0、35
ポンプ停止 (5分後)	良好	表面の細かい 粒子が落ちる	表面の細かい 粒子が落ちる	良好	良好	良好
水抜き時	1/3 ずれ落ち	1/4 ずれ落ち	1/3 ずれ落ち	ずれ落ち なし	ずれ落ち なし	ずれ落ち なし
Darcy	0、09	0、35	1、45	0、01 以下	0、90	0、88

【0018】表1において、清澄性及びDarcyは次のようにして測定した。

#### 清澄性

濾過助剤スラリーをカラム内に濾液後、カラム内の濁りがなくなり清澄になるまでの時間を示す。早く清澄になった方がよい。

Darcy (濾過特性)

6.0cmφ×25cm high の325meshのステンレス濾過面を持つカラムにサンプル20g/500ml水のスラリーを投入し、40cmHgで吸引した時の上部スラリー35

0mlから100mlに減少した濾過時間よりDARCY係数を算出する。

【0019】

【数2】

$$DARCY = \frac{\text{ケーキ厚} \times \text{濾過液量} 250\text{ml} \times \text{大気圧} 76\text{cmHg} \times \text{水の粘度}}{\text{濾過時間} \times \text{断面積} \times \text{吸引圧 (cmHg)}}$$

【0020】DARCYは数値が大きいほど濾過性が良い事を示す。実施例1の本発明品は、濾過ケーキ層が十分に形成され差圧も小さく強度もあり、現在多く使用されているケイソウ土以上の性能を有していた。比較例1ではケーキがずれ落ち差圧も高く不十分であった。比較例2、3ではケーキがずれ落ちと表面粒子の落下があった。比較例4では差圧が大きく使用不可となった。

【0021】実施例2

実施例1において、凍結温度を約-50℃で急速冷凍し、凍結条件を変更した他は、実施例1と同様にしてシ

リカゲルを得た。得られたシリカゲルは、細孔容積0.6ml/g、比表面積が300m<sup>2</sup>/gであり、棒状であった。これを濾過助剤として用いたところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。

実施例3

実施例1と同様の方法にて表2に示すシリカゲルA、Bを製造した。

【0022】

【表2】

	シリカゲルA	シリカゲルB	セロースA	ケイソウ土B	ケイソウ土C	シリカゲルC
粒子径(μm)	21.5	20.2	直径15~20 長さ50~100 μm(顕微鏡による)	10	20	13
DARCY	1.34	1.00	3.2	0.30	1.50	0.1
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	820	592	~0	~2	~1	600
細孔容積(ml/g)	0.72	0.73	~0	~0	~0	1.30
形状	鱗片状と棒状の混合物		繊維状	繊維状&円板状の混合物		破砕状
蛋白吸着能(%)	79	87	5	0	5	94

【0023】次にこのシリカゲルを濾過助剤として使用し、図2の装置により濾過テストを行った。

実験方法

キャンドルフィルター2を使用して、次の方法によりシリカゲルA、Bを用い、プリコート及びビール除菌濾過時の圧力損失、ケーキ付着性などの濾過特性とビール中のタンパク質の吸着能を調べた。

(1) 系内洗浄後、カラム内に水を満たす。

(2) ドージングタンクに濾過助剤(シリカゲルA)を投入し、水で溶いた後、系内循環(V3、5、7、10開、濾過ポンプP1)により1回目のプリコートを行う。

(3) プリコート1回目終了後、同様に濾過助剤(シリ

カゲルA、B)をプリコートする。

(4) プリコート終了後、ボディフィード用濾過助剤(シリカゲルA、B)を投入し、水で溶く。

(5) 一定圧(2kg/cm<sup>2</sup>)で未濾過ビールを濾過機に導入(V3、4、7、12開、濾過ポンプP1)し、同時にボディフィードを開始し(V8、9開、ドージングポンプP2)濾過開始点とする。

(6) 一定流量(0.5kl/hr/m<sup>2</sup>)で濾過し、濾過機内が完全にビールに置換された後、ビール採取を行う。

(7) 濾過終了後、カラム内残圧を抜き(V2開)、排液する(V6開)。

装置概要

カラム部(材質 耐圧ガラス)

内径 — 196mm  
 内高 — 930mm  
 キャンドルフィルター (材質 SUS)  
 フィルター本数 — 3本  
 フィルタータイプ — 焼結金属  
 濾過部長さ — 500mm  
 濾過部外径 — 30mm  
 濾過面積 (3本) — 0.219m<sup>2</sup>

#### 蛋白吸着能測定方法

ビールの混濁性向は本来経時変化を見る必要があるが、他に以下に述べる硫酸アンモニウムによる塩析滴定法

〔SASPL値 (Saturated ammonium sulfate participation limit)〕によりある程度の予測ができる。次にSASPL測定法について述べる。

【0024】安定化処理していない若ビールにケイソウ土を加え一旦濾過し、酵母などの挟雑物を除去する。次にシリカゲルを添加しマグネチックスターラーで所定時間攪拌する。攪拌後速やかに膜濾過を行ない、シリカゲルをビールから除去し、その濾液ビールの飽和流注沈殿限界値SASPL値を硫酸アンモニウムによる塩析滴定により求める。

【0025】次にこのSASPL値を使いビール安定化効果の評価を蛋白吸着能S1(%)とし次式に示す。

$$\text{蛋白吸着能} = (S - B) / (C - B) \times 100$$

S: 安定化能を測ろうとする試作シリカゲルでビールを処理した時のSASPL

B: 未処理ビールのSASPL

C: 標準シリカゲルでビールを処理したSASPL  
 SASPL, S1値共に数値が大きいほど蛋白吸着能は高いことを示す。

【0026】ここに標準シリカゲルとしては富士デヴィソン化学(株)製「サイロピュート」を用いた。

#### 比較例5

表2に示す市販の濾過助剤であるセルロースA、ケイ

ウ土B、C、シリカゲルC (蛋白吸着能を有する)を用いて実施例3同様に濾過テストを行った。尚、プリコート1回目にはセルロースA、2回目にはケイソウ土B、C、ポディフィードにはケイソウ土B、C、シリカゲルCを使用した。一般に、プリコート層の強度を高めるためにセルロース、目的とする濾過精度と濾過速度を得るために数種のケイソウ土、及びビールの混濁安定性を向上させるためにシリカゲルCを使用する。

#### 結果

実施例3及び比較例5の結果を次に示す。

【0027】シリカゲルA、Bを使用した場合と、セルロースA、ケイソウ土B、C、シリカゲルCを使用した場合を比較すると、圧力損失、ケーキ付着性、ケーキ強度など濾過特性においてほぼ同様の優れた結果が得られた。また、濾過後のビール品質においてもシリカゲルA、B使用による影響は全く認められない。

【0028】蛋白吸着用シリカゲル標準品の蛋白吸着能を100%として、蛋白吸着能を表2に示す。シリカゲルCに加えて、シリカゲルA、Bには蛋白吸着性が認められたが、他の助剤には認められなかった。

#### 【0029】

【効果】以上詳述した通り、本発明の濾過助剤は、特別な物性を有するシリカゲルを有効成分とするものである。そのため優れた濾過性能を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

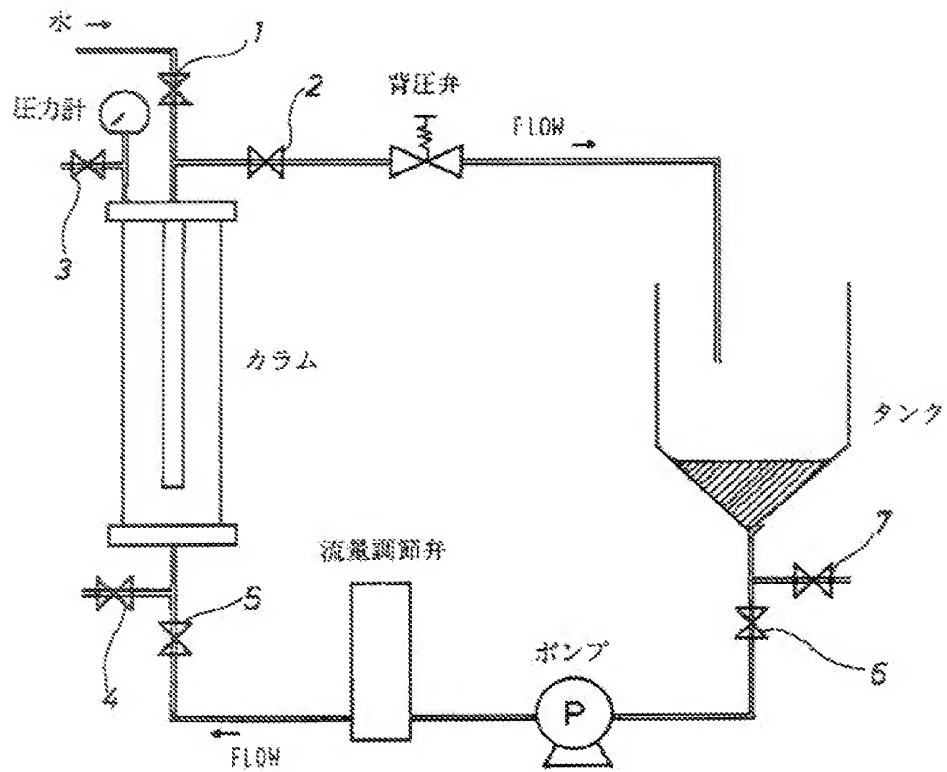
【図1】 実施例1における実験方法を示した説明図である。

【図2】 実施例3における実験方法を示した説明図である。

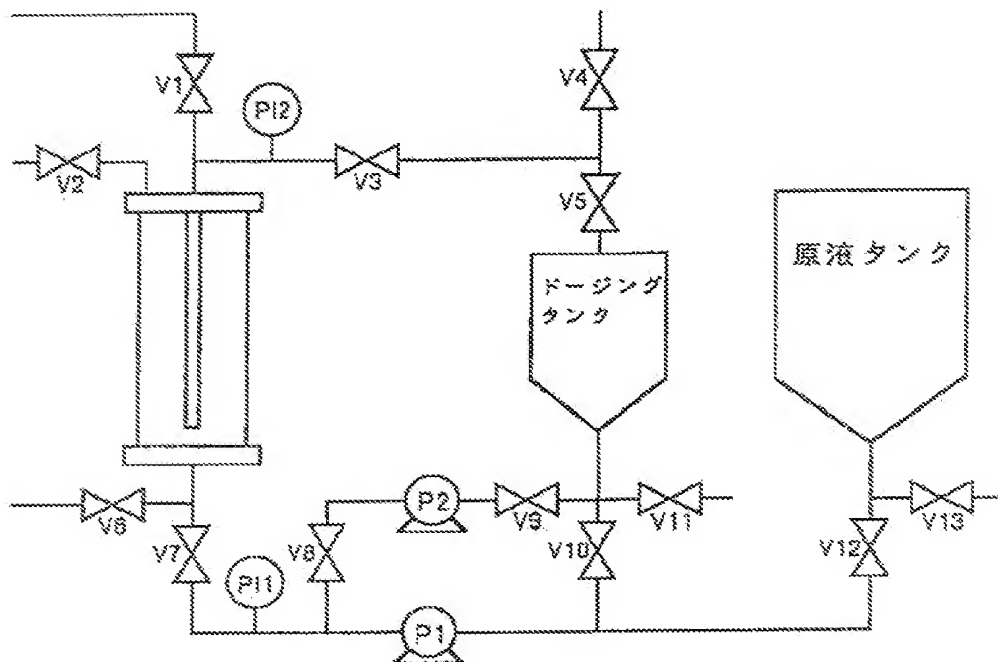
#### 【符号の説明】

- 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 弁  
 V 弁  
 P ポンプ

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(72) 発明者 渡辺 伸樹

宮崎県日向市大字日知屋字本原16303-3  
富士デヴィソン化学株式会社テクニカル  
センター内

(72) 発明者 高橋 映雄

神奈川県横浜市鶴見区生麦1-17-1 麒麟  
麦酒株式会社内

(72) 発明者 高橋 裕二

神奈川県横浜市鶴見区生麦1-17-1 麒麟  
麦酒株式会社内